

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.02.016

原子非简谐振动对石墨烯吸附系统电荷分布的影响

杜一帅, 龙晓霞, 郑瑞伦

(重庆文理学院 新型储能器件及应用工程研究中心, 重庆 402160)

摘要: 建立了石墨烯吸附原子系统的物理模型, 考虑到原子的非简谐振动和电子-声子相互作用, 计算了吸附原子与石墨烯原子的相互作用能, 用统计物理理论和方法, 得到在石墨烯上吸附原子的概率和金属原子电荷填充数随温度变化的解析表示式. 以碱金属为例, 探讨了电子-声子相互作用和原子非简谐振动对电荷填充数的影响. 结果表明: 石墨烯吸附系统的电荷填充数随吸附原子距离的增大而线性地减小, 随温度的升高和电子-声子相互作用能的增大而非线性地增大; 若不考虑非简谐振动, 则电荷填充数与位置、温度等无关. 温度愈高、电子-声子相互作用能愈小, 非简谐效应愈显著.

关键词: 石墨烯吸附系统; 电子-声子相互作用; 非简谐振动; 电荷填充数

中图分类号: O482 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2019)02-0279-06

Influence of the atomic anharmonic vibration on charge distributions of graphene adsorption system

DU Yi-Shuai, LONG Xiao-Xia, ZHENG Rui-Lun

(Engineering Research Center of New Energy Storage Devices and Applications,
Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China)

Abstract: In this paper, a physical model of graphene adsorption system is established. The interaction energy between graphene atoms and adatoms is calculated in the case of considering the anharmonic vibration of the atom and the electron-phonon interaction. By means of the statistical physics theory and method, we obtain the probability of adsorption adatoms and the temperature-dependence analytic equation of the number of mental atoms charge filling. Taking alkali metals as an example, we discuss the effect of the electron-phonon interaction and the atomic anharmonic vibration on the number of charge filling. The results show that the charge filling numbers of graphene adsorption system decrease linearly with the enlargement of distances of adatoms and increase nonlinearly with the increase of temperature and electron-phonon interaction energy. If the anharmonic vibration is neglected, the number of charge filling is independent of distance and temperature etc. The anharmonic vibration is more obvious when the temperature becomes higher or the electron-phonon interaction energy becomes smaller.

Keywords: Graphene adsorption system; Electron-phonon interaction; Anharmonic vibration; The number of charge filling

收稿日期: 2017-06-23

基金项目: 重庆市基础与前沿研究项目(cstc2015jcyjA40054); 重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJQN201801315)

作者简介: 杜一帅(1983-), 女, 讲师, 主要研究方向为新型功能材料与器件. E-mail: 12283612@qq.com

通讯作者: 郑瑞伦. E-mail: Zhengrui@swu.edu.cn

1 引言

石墨烯具有优异的性质和理想的二维结构,使它及其复合材料成为当今国际研究的重要前沿.目前人们对单层石墨烯已做了不少研究^[1-3],但实际情况往往是在金属或半导体平面基底上,通过吸附、沉积等方法生长一层或多层石墨烯,或者在石墨烯上通过掺杂、或吸附其它原子,以此改变材料的性质,这两类石墨烯材料统称为外延石墨烯.显然,研究外延石墨烯比研究单纯石墨烯更有现实意义.对外延石墨烯,目前已有一些文献对其制备、性质等开展研究.文[4]对 Si 面 4H-SiC 衬底上外延石墨烯近平衡制备方法进行实验研究.文[5-7]对在金属和半导体基外延石墨烯的电导率进行了理论研究.为了克服这些研究未考虑到原子的振动(特别是非简谐振动)和电子-声子相互作用的不足,我们在文[8]中,考虑到原子的非简谐振动和电子-声子相互作用,研究了金属基外延石墨烯的电导率和费米速度随温度变化的规律,但未研究石墨烯吸附系统的性质.对石墨烯吸附系统,文[9]提出了吸附模型,并对吸附在石墨烯上的碱金属原子的性质做了一些计算,但未考虑原子的振动.文[10]考虑到原子的简谐振动和电子-声子相互作用,对吸附原子填充数随原子位置的变化进行了研究,但未研究电荷分布.众所周知,掺杂或在材料表面通过沉积吸附其它原子,都是改变材料性质的重要手段之一.要改变材料的性质,最关心的问题之一是吸附其它原子的多少和分布.吸附系统的电荷分布,不仅体现了系统的电学性能,它的许多应用(如电化学生物传感器、触摸屏、纳米电子器件等)都与它有关,而且许多量(如吸附能等)都要通过它来计算.因此,探讨石墨烯吸附系统的电荷分布规律,有重要的理论和应用价值,目前有文献对此问题进行研究.文[11-12]对吸附在石墨烯上的金属原子电荷跃迁、电子态与电荷分布的关系进行了研究,文[13]还研究了空穴浓度和基底对金属基外延石墨烯态密度的影响.文[14]研究了吸附在单层石墨烯上的原子电荷的浓度随表面原子复盖度的变化,文[15]通过电荷的浓度计算了被吸附原子与单层石墨烯的键能.但这些研究在建立物理模型时,未考虑原子的非简谐振动,特别是高阶非简谐振动.为克服其不足,本文将考虑原子的非简谐振动和电子-声子相互作用,以吸附的碱金属原子为例,探讨电子-声子相互作用和原子非简谐振

动对石墨烯吸附系统电荷分布的影响.

2 简谐系数以及非简谐系数

金属与石墨烯原子之间有相互作用,相互作用势与原子间距 r 的关系可写为^[16]

$$\varphi(r) = \frac{g}{r} e^{r/r_0} [e^{-2n(r-r_0)/\lambda_D} - 2e^{-n(r-r_0)/\lambda_D}] \quad (1)$$

其中, n 为键强参数,按文献[16],取 $n=1$, g 为价电子结构有关的量,为简便起见,对碱金属取 $g=1$ eV, r_0 为原子间最小距离,可取为 C 原子半径 r_{0C} 与金属离子半径 r_{0m} 之和,即 $r_0 = r_{0C} + r_{0m}$,而 λ_D 为平均德拜波长,与固体摩尔体积 v 和阿伏伽德罗常数 N_0 的关系为 $\lambda_D = 4\pi/(6\pi^2 N_0 v^{-1})^{-1/3} \approx 4.9a$. 其平均值 V 等于平衡时 $\varphi(r)$ 的值.

因热振动,吸附的原子要沿垂直系统平面的 Z 方向作微振动.将 $\varphi(r)$ 在平衡位置 r'_0 附近展开,偏离 $\delta = r - r'_0$ 很小时,有

$$\varphi(\delta) = \varphi(r_0) + \frac{1}{2}\epsilon_0\delta^2 + \epsilon_1\delta^3 + \epsilon_2\delta^4 + \dots \quad (2)$$

将(1)代入(2)式,求得吸附原子的简谐系数 ϵ_0 、第一和第二非简谐系数 ϵ_1 、 ϵ_2 .而平衡时原子间距 r'_0 可由 $(d\varphi/dr)_{r_0} = 0$ 的条件,由(1)式求得:

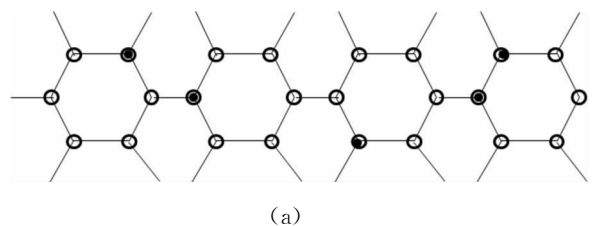
$$\frac{1}{r'_0} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{r_0} - \frac{2nr_0}{\lambda_D^2} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{r_0} - \frac{2nr_0}{\lambda_D^2} \right)^2 - \frac{8n}{\lambda_D^2}} \right] \quad (3)$$

将 r'_0 代入(1)式,求得金属与石墨烯原子之间有相互作用能 $V_0 = \varphi(r'_0)$.

3 系统的哈密顿量

本文研究的系统是在由 N 个碳原子构成的平面状二维六角形结构单层石墨烯基底上,随机地吸附金属(如 Li、Na、K 等碱金属)原子.碳原子静止,而吸附的金属原子可沿垂直方向运动.取单层石墨烯平面为 OXY 平面,而 OZ 轴垂直向上,系统的俯面和侧面以及坐标系选取见图 1(a)和(b).

石墨烯碳原子静止时,吸附系统的哈密顿为石墨烯电子哈密顿量 H_e 、被吸附的金属原子的电子的哈密顿量 H_k 、金属声子系统哈密顿量 H_p 、金属电子声子间相互作用哈密顿量 H_{ep} 以及石墨烯与吸附原子的相互作用能 V_0 之和,即:



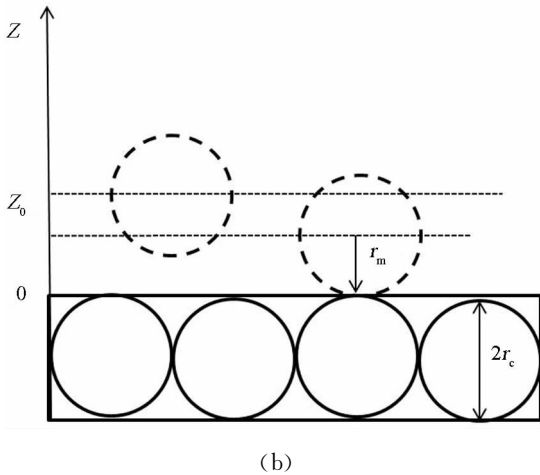


图1 石墨烯吸附系统的俯面(a)和侧面(b)

Fig. 1 The surface (a) and side (b) of graphene adsorption system

$$H = H_e + H_k + H_p + H_{ep} + V_0 \quad (4)$$

其中, H_e 、 H_k 、 H_p 、 H_{ep} 分别是^[10]:

$$\begin{aligned} H_e &= \sum_{ks} \epsilon_k C_{ks}^\dagger C_{ks} + \sum_{\alpha\sigma} \epsilon_\alpha a_\sigma^\dagger a_\sigma + U a_\uparrow^\dagger a_\uparrow a_\downarrow^\dagger a_\downarrow + \\ &\quad \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{ka} (V_{ka} C_{ka}^\dagger a_\sigma + V_{ka}^* C_{ka} a_\sigma^\dagger) \\ H_k &= \sum_k \epsilon_k C_k^\dagger C_k, \quad H_{ep} = W(z - z_0) a^\dagger a, \\ H_p &= \frac{1}{2} M \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} M \omega_0^2 (z - z_0)^2 \end{aligned} \quad (5)$$

式中, ϵ_k 、 ϵ_α 、 U 、 V_{ka} 等的含义见文^[10], M 和 ω_0 分别为金属原子的质量和振动频率, 它与 ϵ_0 的关系为 $\epsilon_0 = M\omega_0^2$, W 为电子与声子相互作用常数.

4 电荷填充数

首先计算吸附原子的填充概率. 电荷填充数取决于吸附原子与石墨烯碳原子形成吸附原子团的概率和被吸附原子的电子填充数. 在由 N 个碳原子构成的石墨烯晶体上, 有 n 个金属原子随机的被吸附其表面, 形成 n 个 C-金属原子团, 称 $\rho(T) = n/N$ 为吸附原子的填充概率. 应用统计物理理论, 可求得吸附浓度不太大 ($n \ll N$) 时, 填充概率为^[17]

$$\rho(T) = e^{-u/2k_B T} \quad (6)$$

其中, u 为石墨烯吸附一个金属原子的能量, 它近似等于平衡时石墨烯碳原子与金属原子的平均相互作用能 $\varphi(r'_0)$; k_B 为玻尔兹曼常数.

设金属原子能级为 ϵ_a 的状态 $|a\rangle$ 上电子的产生算符为 a^\dagger , 消灭算符为 a , 则 $n = \langle a^\dagger a \rangle$ 称为电子在状态 $|a\rangle$ 中的填充数, 它与电子位置 z 、电子-声子相互作用的强弱 W 和声子的频率 ω 有关.

不考虑电子-声子相互作用时, 系统哈密顿量 $H_0 = H_e + H_k + H_p$. 由(4)式和海尔曼-费曼定理^[18]:

$$\frac{\partial \langle H_0 \rangle}{\partial z} = \left\langle \frac{\partial H_0}{\partial z} \right\rangle \quad (7)$$

得到: $n = \langle a^\dagger a \rangle$, 即 $n = n_0$, 表明不考虑电子-声子相互作用时, 外延石墨烯的电荷填充数就等于平衡位置处的电荷填充数, 与原子所处的位置无关.

考虑电子-声子相互作用情况, 此时, 系统哈密顿量 $H = H_0 + H_{ep}$. 由(4)式和海尔曼-费曼定理

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial z} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial z} \right\rangle \quad (8)$$

得到

$$z - z_0 = -\frac{W}{M\omega_0^2} (n - n_0) \quad (9)$$

由(9)式并考虑到吸附的随机性, 得到电荷填充数为

$$n = \left[n_0 + \frac{M\omega_0^2}{W} (z_0 - z) \right] \exp \left[-\frac{\varphi(r'_0)}{2k_B T} \right] \quad (10)$$

(10)式表明: 考虑电子-声子相互作用后, 外延石墨烯的电荷填充数与位置、金属原子的振动频率 ω 、电子-声子相互作用的强弱 W 以及温度 T 等有关. 由于 $(z_0 - z)$ 为负值, 所以电荷填充数将随电子-声子相互作用能 W 的增大而增大.

考虑到原子作非简谐振动, 原子振动频率 ω 与温度 T 有关^[19]:

$$\omega = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{15\epsilon_1^2}{2\epsilon_0^2} - \frac{2\epsilon_2}{\epsilon_0^2} \right) k_B T \right] \quad (11)$$

将(11)代入(10)式, 得到电荷填充数与 z 、 W 、 T 等的关系.

5 电子-声子相互作用和非简谐振动对电荷填充数的影响

现以吸附在石墨烯上的碱金属原子为例, 研究电子-声子相互作用和非简谐振动对电荷填充数的影响. 文^[20]给出碱金属的一个原子的质量 M 和点阵常数 a 以及由此计算得到的平均德拜波长 λ_D 、离子半径 r_{0m} 见表1.

表1 碱金属的 M 、 a 、 λ_D 和 r_{0m}
Tab. 1 M , a , λ_D and r_{0m} of alkali-metal

	Li	Na	K	Rb	Cs
$a / \text{\AA}$	3.491	4.225	5.225	5.585	6.045
$\lambda_D / \text{\AA}$	6.701	8.110	10.029	10.720	11.603
$r_{0m} / \text{\AA}$	0.94	1.24	1.54	1.68	1.83
$M / 10^{-26} \text{ kg}$	1.153	3.819	6.495	14.198	22.076

利用上述数据,由(3)式求得平衡时两原子间距离 r'_0 、简谐系数 ϵ_0 、第一和第二非简谐系数 ϵ_1 、

ϵ_2 、简谐近似的振动频率 ω_0 以及吸附原子与石墨烯原子间相互作用能 $\varphi(r'_0)$ 的结果见表 2.

表 2 碱金属原子的 $r'_0, \epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \omega_0, \varphi(r'_0)$
Tab. 2 $r'_0, \epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \omega_0$ and $\varphi(r'_0)$ of alkali-metal

	Li	Na	K	Rb	Cs
$r'_0/\text{\AA}$	1.93768	2.26981	2.56023	2.71451	2.86985
$\epsilon_0/\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	7.79376	4.80979	3.28679	2.75343	2.32021
$\epsilon_1/10^{10} \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$	-3.35913	-1.74553	-1.02152	-0.80488	-0.63654
$\epsilon_2/10^{19} \text{J} \cdot \text{m}^{-4}$	-8.53604	-3.60453	-1.62648	-1.1939	-8.61807
$\omega_0/10^{13} \text{s}^{-1}$	2.59992	1.12226	0.71137	0.44038	0.32419
$\varphi(r'_0)/\text{eV}$	1.94510	1.64364	1.42008	1.33659	1.25686

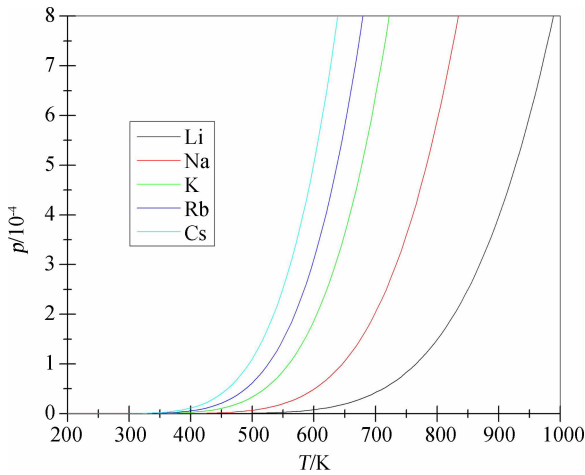


图 2 吸附原子的填充概率随温度的变化

Fig. 2 Variations of filling probability of adsorption adatoms with the temperature

将表 2 的数据代入(6)式,得到吸附原子的填充概率随温度的变化见图 2. 由图看出:吸附原子填充概率随温度升高而非线性变化温度低于 400 K 时,填充概率很小;此后,则随温度的升高而迅速增大. 在几种碱金属原子中,以吸附 Cs 情况变化最快.

取电子与声子间相互作用能 $W=0.5 \text{ eV}$ 、平衡时 $10 \mu\text{m}^2$ 面积上有 1 个原子(即电荷填充数 $n_0=1 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$),温度 $T=300 \text{ K}$,将表 2 的数据代入(10)式,得到 $T=300 \text{ K}$ 时在石墨烯上吸附 Li、Na 原子的石墨烯吸附系统的电荷分布数随位置的变化如图 3. 线 0、1、2 分别为简谐近似、考虑到第一非简谐项、同时考虑到第一、第二非简谐项的结果.

由图 3 看出:简谐近似下,电荷填充数为常数;考虑到非简谐项后,石墨烯吸附系统的电荷填充数随离开碳原子的距离的增大而线性地减小.

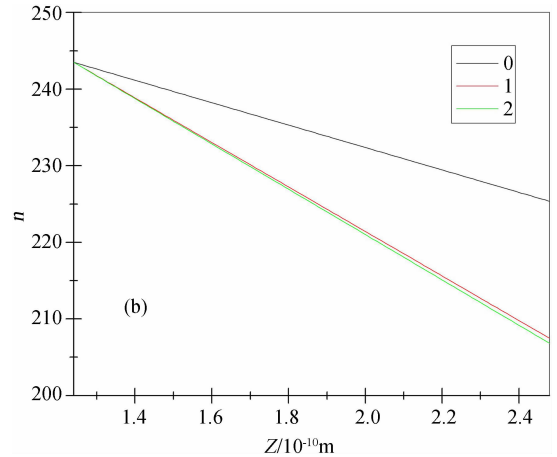
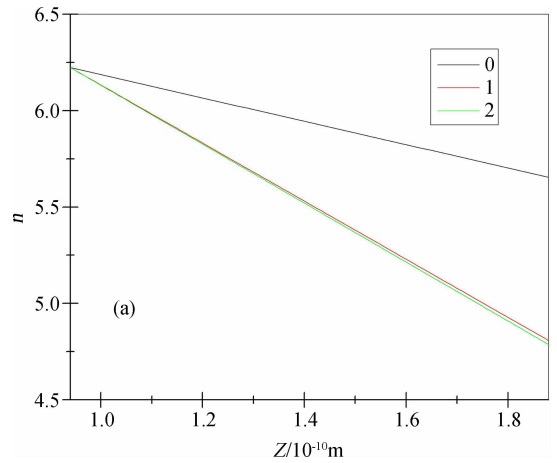


图 3 石墨烯吸附系统的电荷填充数随吸附原子位置的变化:(a)吸附锂原子;(b)吸附钠原子

Fig. 3 Variations of the number of charge filling with position for graphene adsorption systems:(a) adsorption atom Li;(b) adsorption atom Na

给定位置 $z = z_1 = z_0 + 0.5r_{0m}$,电子与声子间相互作用 $W=0.5 \text{ eV}$ 、 $n_0=1 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$,将表 2 的

数据代入(10)、(11)式,求得给定位置情况下,吸附 Li、Na 原子的外延石墨烯吸附系统的电荷分布数 n 随温度 T 的变化,结果见图 4. 线 0、1、2 分别为简谐近似、考虑到第一非简谐项、考虑到第一、第二非简谐项的结果.

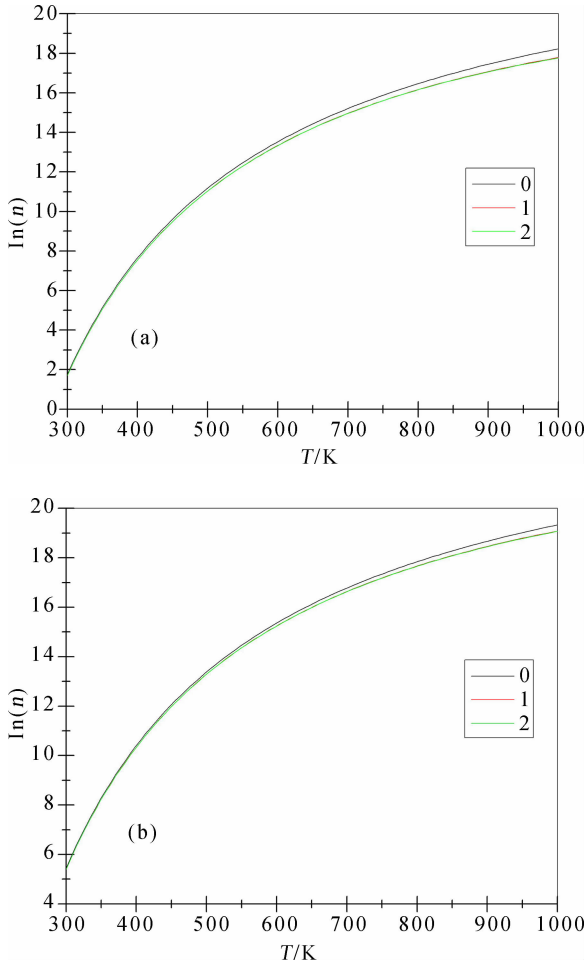


图 4 外延石墨烯吸附系统的电荷填充数随温度的变化: (a) 吸附锂原子; (b) 吸附钠原子

Fig. 4 Variations of the number of charge filling with the temperature for epitaxial graphene adsorption system: (a) adsorption atom Li; (b) adsorption atom Na

由图 4 看出: 简谐近似下, 外延石墨烯吸附系统的电荷填充数与温度无关, 考虑到原子非简谐振动后, 电荷填充数随温度的升高而非线性地增大. 温度低于 400 K 时, 变化较大, 此后, 则随温度的升高而增大的情况减小. 还看出: 温度愈高, 非简谐与简谐近似的结果的差距愈大, 即: 温度愈高, 非简谐效应愈显著.

取温度 $T = 300$ K、位置 $z = z_1$ 、 $n_0 = 1 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$, 将表 2 的数据代入(10)、(11)式, 求得吸附碱金属原子的外延石墨烯吸附的电荷填充数随电子-

声子相互作用能 W 的变化如图 5. 图中的曲线 0、曲线 1 和曲线 2 的含义同图 4. 虚线为不考虑电子与声子间相互作用.

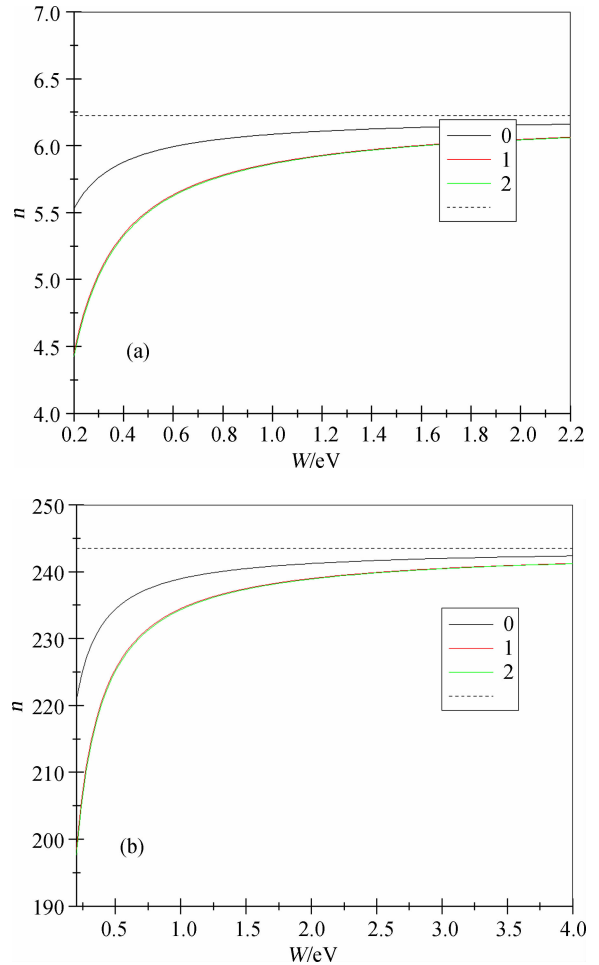


图 5 电荷填充数随电子-声子相互作用能的变化: (a) 吸附锂原子; (b) 吸附钠原子

Fig. 5 Variations of the number of charge filling with electron-phonon interaction energy: (a) adsorption atom Li; (b) adsorption atom Na

由图 5 看出: 简谐近似下, 石墨烯吸附系统的电荷填充数与电子-声子相互作用能无关; 考虑到原子非简谐振动后, 电荷填充数随相互作用能的增大而非线性地增大; 相互作用能小于 0.5 eV 时, 变化较大, 此后, 变化减小; 相互作用能较小时, 非简谐与简谐近似的结果的差距较大, 即电子-声子相互作用能愈小, 非简谐效应愈显著.

6 结 论

上述讨论表明: (1) 外延石墨烯吸附系统的电荷填充数与吸附的金属原子的电子位置、电子-声子相互作用能的大小、温度以及吸附原子位置等有关, 具体由(10)、(11)式表示; (2) 石墨烯吸附系统

的电荷填充数随吸附原子与石墨烯平面的距离的增大而线性地减小,随温度的升高和电子-声子相互作用能的增大而非线性地增大;(3)原子非简谐振动对电荷填充数有重要的影响:若不考虑非简谐振动,则电荷填充数为常量,与位置、温度等无关,与实际不符.原子非简谐振动使电荷填充数随温度等而变化.温度愈高、电子-声子相互作用能愈小,非简谐效应愈显著.

参考文献:

- [1] Davydov S Y. Simple model potential for the description of elastic properties of single-layer graphene [J]. *Phys Solid State*, 2013, 55: 885.
- [2] 田文,袁鹏飞,禹卓良,等.掺杂六角形石墨烯电子输运特性的研究[J].*物理学报*, 2015, 64: 237.
- [3] Fang X Y, Yu X X, Zheng H M, *et al.* Temperature- and thickness-dependent electrical conductivity of few-layer graphene and graphene nanosheets [J]. *Phys Lett A*, 2015, 379: 2245.
- [4] 蔚翠,李佳,刘庆彬,等. Si 面 4H-SiC 衬底上外延石墨烯近平衡制备 [J]. *物理学报*, 2014, 63: 407.
- [5] Davydov S Y. On the fermi velocity and static conductivity of epitaxial graphene [J]. *Phys Solid State*, 2014, 56: 849.
- [6] Davydov S Y, Lebedev A A. Evaluation of the effect of adsorption on the conductivity of single-layer graphene formed on a semiconductor substrate [J]. *Phys Solid State*, 2014, 56: 2580.
- [7] Davydov S Y. Relaxation of the monolayer of epitaxial graphene caused by the electron-phonon interaction with a substrate [J]. *Phys Solid State*, 2013, 55: 229.
- [8] 杜一帅,康维,郑瑞伦.外延石墨烯电导率和费米速度随温度变化规律研究 [J]. *物理学报*, 2017, 66: 203.
- [9] Davydov S Y. Model of adsorption on grapheme [J]. *Phys Solid State*, 2011, 53: 654.
- [10] Davydov S Y. Vibration of an atom absorbed on single-layer graphene: account of electron-phonon interaction [J]. *Tech Phys Lett*, 2012, 38: 959.
- [11] Davydov S Y. Transition metal and rare-earth metal atoms on single-layer graphene: estimations of the charge transfer and adsorption energy [J]. *Phys Solid State*, 2013, 55: 1536.
- [12] Davydov S Y, Lebedev A A. On the electronic state of an atom adsorbed on epitaxial graphene formed on metallic and semiconductor substrates [J]. *Phys Solid State*, 2015, 57: 213.
- [13] 高君华,刘炜.空穴浓度和基底对金属基外延石墨烯态密度的影响 [J]. *四川大学学报:自然科学版*, 2017, 54: 1067.
- [14] Davydov S Y. Concentration dependence of the charge of atoms adsorbed on single-sheet graphene [J]. *Techn Phys Lett*, 2012, 38: 175.
- [15] Davydov S Y. Energy of bonding an adsorbed atom with a single-layer grapheme [J]. *Phys Solid State*, 2011, 53: 2545.
- [16] 万纾民.固体中原子间相互作用势能函数与碱金属、碱土金属金属弹性的电子理论 [J]. *中国科学:数学,物理学,天文学,技术科学*, 1987, 2: 60.
- [17] 郑瑞伦,吴强.热力学与统计物理学学习指导与习题解答 [M].北京:中国科学文化出版社,2006.
- [18] 陈洪.量子力学 [M].北京:中国科学文化出版社,2003.
- [19] 郑瑞伦,胡先权,杨国祥.固体理论及其应用 [M].重庆:西南师范大学出版社,1996.
- [20] 基泰尔 C.固体物理导论 [M].杨顺华,等,译.北京:科学出版社,1979.

引用本文格式:

中文:杜一帅,龙晓霞,郑瑞伦.原子非简谐振动对石墨烯吸附系统电荷分布的影响 [J]. *四川大学学报:自然科学版*, 2019, 56: 279.

英文:Du Y S, Long X X, Zheng R L. Influence of the atomic anharmonic vibration on charge distributions of graphene adsorption system [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2019, 56: 279.